

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Numero de publication : **0 545 812 A1**

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numero de dépôt : **92403251.9**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup> : **B29C 55/02, C08J 5/18,  
H01G 4/20, // B29K23/00**

(22) Date de dépôt : **02.12.92**

(30) Priorité : **03.12.91 FR 9114953**

(43) Date de publication de la demande :  
**09.06.93 Bulletin 93/23**

(84) Etats contractants désignés :  
**BE DE ES GB IT LU**

(71) Demandeur : **BOLLORE TECHNOLOGIES  
Odet  
F-29000 Quimper (FR)**

(72) Inventeur : **Gueguen, Michel  
85, Chemin de Malabry  
F-29170 Fouesnant (FR)  
Inventeur : Billion, Marc  
6, Allée du Bèlem  
F-56520 Guidel (FR)**

(74) Mandataire : **Schrimpf, Robert  
Cabinet Regimbeau 26, Avenue Kléber  
F-75116 Paris (FR)**

(54) **Film plastique bicouche bi-étiré.**

(57) L'invention concerne un film plastique (100) bi-étiré constitué d'au moins deux couches (110, 120) de compositions différentes adjacentes, dont une première couche (110) essentiellement constituée par au moins un polymère d'au moins une oléfine, caractérisé en ce que la deuxième couche (120) comprend au moins un copolymère statistique d'oléfines, de point de fusion inférieur ou égal à la température de fusion de la première couche.

Application à la réalisation de films diélectriques pour condensateurs et de films pour le pelliculage d'objets.

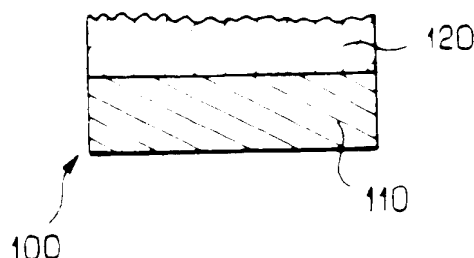


FIG. 1

EP 0 545 812 A1



comprend aussi du polypropylène.

Selon une caractéristique avantageuse de l'invention, la deuxième couche comprend entre 50 et 95 % en poids d'un copolymère statistique d'oléfines de point de fusion inférieur à la température de fusion de la première couche.

Selon une caractéristique avantageuse de l'invention, le film comprend de plus au moins une troisième couche de composition identique à la deuxième couche.

Avantageusement, le film est tricouche, la première couche étant comprise en sandwich entre la deuxième couche et la troisième couche.

On préfère que la couche centrale représente plus de 70 % du poids total du film.

Avantageusement, la rugosité est de  $R_z$  supérieur ou égal à  $1 \mu\text{m}$ .

Dans le cas d'un film tricouche, on préférera que la troisième couche soit de rugosité comparable à celle de la deuxième couche sur sa face externe.

Avantageusement, le film est métallisé sur la face externe de la deuxième couche.

Selon une caractéristique avantageuse de l'invention, le film est utilisé comme film diélectrique dans les condensateurs.

Selon une autre caractéristique avantageuse de l'invention, le film est utilisé pour le pelliculage d'objets.

Pour le pelliculage, on préférera que la rugosité soit de  $R_z$  compris entre  $3,5$  et  $5 \mu\text{m}$ .

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui suit, qui débute par une étude des aspects généraux de l'invention et se termine par des exemples de variantes d'exécution préférées de l'invention dans le cas de l'application du film à la réalisation de condensateurs et de l'application du film au pelliculage, et au vu du dessin annexé sur lequel :

- la figure 1 est une vue en coupe schématique, prise suivant l'épaisseur d'un film selon l'invention,
- la figure 2 est une vue en coupe schématique, prise suivant l'épaisseur d'un film selon une variante de réalisation de l'invention concernant un film diélectrique métallisé,
- la figure 3 est un tableau résumant les résultats d'une étude comparative de tenue de la métallisation entre un film selon l'art antérieur et un film selon l'invention,
- la figure 4 est une vue en coupe schématique, prise suivant l'épaisseur, d'un film selon l'invention dans une variante de réalisation concernant la réalisation de films diélectrique pour condensateurs,
- les figures 5 et 6 comparent schématiquement l'épaisseur minimale entre deux couches métallisées dans un condensateur réalisé avec un film selon l'art antérieur, et un film selon l'in-

vention.

Dans toute la description, les rugosités sont appréciées conformément à la norme DIN 4768. En particulier, selon cette norme,  $R_z$  désigne la profondeur moyenne de rugosité, et  $R_a$  la rugosité arithmétique moyenne.

Un film plastique bi-étiré conforme à l'invention comporte au moins deux couches de compositions différentes représentées schématiquement en coupe selon l'épaisseur sur la figure 1.

On désigne le film plastique bi-étiré dans son ensemble par la référence 100.

Le film 100 comporte au moins deux couches de compositions différentes, une première couche référencée 110 adjacente à une deuxième couche référencée 120.

La structure au moins bi-couche du film 100 permet d'avoir un film présentant à la fois des propriétés mécaniques ou diélectriques ou optiques avantageuses, obtenues par un choix particulier de la composition de la première couche, et des propriétés de surfaces avantageuses dues à un choix avantageux de la composition de la deuxième couche.

La première couche 110 est essentiellement constituée par un polymère d'oléfine. L'expression "polymère d'oléfine" doit s'interpréter dans cette demande de brevet de façon très générale et désigne généralement un mélange de polymères et/ou de copolymères d'oléfines et/ou de terpolymères d'oléfines.

Le polymère d'oléfine constituant la première couche est avantageusement choisi parmi les polymères d'oléfines typiquement utilisés pour la réalisation de films diélectriques pour condensateurs ou pour le pelliculage d'objets.

Parmi ceux-ci, citons le polypropylène, le polybutène, le polyméthylpentène, le polyéthylène, le polypropylène, qui sont des polymères particulièrement avantageux. Notamment, le polypropylène est un matériau résistant, de température de fusion élevée ( $170^\circ\text{C}$ ), de faible densité et qui présente d'excellentes caractéristiques diélectriques, ce qui en fait un matériau préféré pour réaliser des condensateurs de faible encombrement.

Sont également avantageux des copolymères ou des terpolymères obtenus par la polymérisation d'une ou de plusieurs oléfines suivantes : éthylène, propylène, butène, pentène, méthylpentène, hexène.

Il a été constaté par la Demanderesse que d'une façon générale, la tenue de la métallisation est améliorée lorsque la deuxième couche comprend au moins un copolymère statistique d'oléfines, de point de fusion inférieur à la température de fusion de la première couche.

Avantageusement, la première couche est constituée essentiellement par du polypropylène et la deuxième couche comprend un copolymère statistique d'éthylène et de propylène. On préférera dans ce

cas un copolymère statistique comprenant entre 0,1 et 5 % en poids d'éthylène.

Cette faible quantité d'éthylène permet d'abaisser le point de fusion du copolymère pour le situer en deçà de la température de fusion du polypropylène, voisine de 170°C. Par exemple, avec 3 % en poids d'éthylène, le point de fusion du copolymère avoisine les 160°C.

Le copolymère statistique contenant une faible proportion d'éthylène conserve avantageusement des propriétés mécaniques ou diélectriques ou optiques proches de celles du polypropylène et il en résulte une compatibilité entre les deux couches du film particulièrement avantageuse.

L'emploi d'un copolymère statistique est particulièrement avantageux par rapport à l'emploi d'un copolymère séquencé, car, d'une façon générale, les copolymères statistiques conduisent à des propriétés

tandis que les copolymères séquencés conduisent à des matériaux présentant à la fois les propriétés des deux homopolymères.

Ainsi, le copolymère statistique d'éthylène et de propylène correspond à un meilleur compromis, pour une application donnée, entre qualités et défauts respectifs de chacun des polymères.

Notamment, une quantité de polyéthylène trop importante nuit aux qualités diélectriques du film.

Les propriétés avantageuses d'adhérence de la métallisation des films selon l'invention constatées par la Demanderesse peuvent s'expliquer, d'une façon très générale, par le ramollissement du copolymère statistique, de point de fusion inférieur à la température de fusion de la première couche, lors du chauffage du film en vue de sa métallisation.

**Il est particulièrement avantageux que la deuxième couche comporte en plus du copolymère statistique un autre polymère d'oléfine, c'est-à-dire un polymère ou un mélange de polymères et/ou de copolymères, et/ou de terpolymères obtenus à partir de la polymérisation d'au moins l'une des oléfines suivantes : éthylène, propylène, butène, pentène, méthylpentène, hexène.**

On préférera le polyéthylène haute densité, de température de fusion voisine de 130°C. Avantagusement, la deuxième couche comprend de plus du polypropylène, présentant un écart de viscosité avec le polyéthylène haute densité.

Avantageusement, le polyéthylène haute densité et le polypropylène ont des indices d'écoulement à l'état fondu (Melt Flow Index (MFI) en anglais), tels qu'évalués selon la norme ASTM D1238, qui diffèrent d'au moins trois unités.

De préférence, le polyéthylène est de MFI inférieur à 2 et le polypropylène est de MFI supérieur à 5.

De préférence également, le polyéthylène est de MFI supérieur à 5 et le polypropylène est de MFI inférieur à 2.

Cet autre polymère d'oléfine permet lors de l'extrusion, de jouer sur les différences de tension à la fusion des constituants de la deuxième couche pour générer une rugosité sur la surface externe de la deuxième couche.

On préférera que la deuxième couche comprenne entre 50 et 95 % en poids de copolymère statistique de point de fusion inférieur à la température de fusion de la première couche.

Avantageusement, et préférentiellement, dans le cas où la première couche est constituée de polypropylène, la deuxième couche comprend entre 50 et 95 % en poids de copolymère statistique d'éthylène et de propylène.

Un film selon l'invention est avantageusement obtenu par coextrusion puis étirage.

Dans ce cas, le contrôle de la rugosité se fait avantageusement en réglant simplement les rapports

de polymère d'oléfine lors de l'extrusion.

Plus précisément, dans le cas où le copolymère statistique est un copolymère statistique de propylène et d'éthylène et le polymère d'oléfine est du polyéthylène haute densité, la rugosité augmente principalement avec la fraction de polyéthylène haute densité constituant la deuxième couche.

Décrivons maintenant plus précisément la variante de réalisation de l'invention concernant les films diélectriques pour condensateurs.

Rappelons que l'on recherche pour de tels films, d'une façon générale :

- une grande rigidité diélectrique,
- une bonne tenue de la métallisation,
- une bonne imprégnabilité par les huiles diélectriques,
- une rugosité maîtrisée.

Avantageusement, la première couche est constituée par du polypropylène, dont les propriétés physiques principales ont été rappelées précédemment.

En alternative, la première couche peut être avantageusement constituée par du polyméthylpentène, de point de fusion supérieur à 200°C et qui présente également de bonnes propriétés diélectriques.

Afin d'illustrer les caractéristiques avantageuses d'adhérence de la métallisation conférées par un film selon l'invention, il a été mis au point par la Demanderesse une méthode permettant de contrôler l'adhérence d'une couche métallisée 140 d'un film 150 métallisé sur une face rugueuse, telle que représentée en coupe schématique sur la figure 2. Cette méthode consiste essentiellement à appliquer les échantillons de film sur du polyuréthane liquide, la face métallisée en contact avec le polyuréthane. On provoque ensuite la polymérisation du polyuréthane.

A l'issue de la polymérisation, le film de polyuréthane adhère fortement à la couche métallique.

On immerge ensuite pendant 20 heures l'échantillon de film collé sur le polyuréthane dans une huile

typiquement utilisée pour l'impregnation, par exemple de l'huile de colza, à température contrôlée et préalablement dégazée sous vide.

L'appréciation de l'adhérence se fait au terme de cette immersion, qualitativement, par pelage de la couche de polyuréthane collée sur le film. On note trois niveaux d'adhérence, selon que le métal ne se décolle pas du film, qu'il se décolle mais avec une résistance importante ou qu'il se décolle sans résistance ou presque.

Ces trois niveaux correspondent respectivement aux références TB, B, M dans le tableau de la figure 3.

Il a également été porté dans ce tableau les caractéristiques de résistivité des différents films, en ohm par carré.

Les metallisations ont été réalisées avec deux métaux différents, aluminium et zinc.

Les films comparés sont d'une part un film polypropylène classique présentant une rugosité à ellipses (1), d'autre part un film bi-couche selon l'invention (2), de rugosité  $R_z$  comparable, comprenant une première couche en polypropylène et une deuxième couche comprenant un mélange de 50 % de copolymère statistique d'éthylène et de propylène avec 50 % de polyéthylène haute densité.

Il ressort de ce type d'essais menés par la Demanderesse que les propriétés de tenue de metallisation d'un film selon l'invention sont améliorées.

Avantageusement, le film comporte de plus une troisième couche de composition identique à la deuxième.

La figure 4 illustre schématiquement un film tricouche 200 metallisé sur l'une des faces. La première couche 210 du film 200 est avantageusement comprise en sandwich entre la deuxième couche 220 et la troisième couche 230.

Un tel film est avantageusement obtenu avec deux extrudeuses, une première extrudeuse extrudant la première couche 210 et une deuxième extrudeuse extrudant simultanément les deuxième et troisième couches.

Une telle structure tricouche est avantageusement rugueuse sur ses deux faces, avec des pics de rugosité ayant une profondeur de rugosité  $R_z$  comparable et avantageusement moitié moindre que la profondeur de rugosité d'un film rugueux sur une seule face avant des performances à l'impregnation équivalentes.

En effet, lorsque le film est bobiné ou empilé, l'espace total libre entre les spires ou les feuillets est identique dans le cas d'un film rugueux sur une seule face ou dans le cas d'un film rugueux sur les deux faces, mais ayant une profondeur de rugosité moitié moindre.

Toutefois, le deuxième cas est particulièrement avantageux car l'épaisseur minimale  $e_1$  entre deux couches metallisées 240 est augmentée, ainsi qu'il

ustré sur les figures 5 et 6.

Le film selon l'invention permet donc d'avoir une plus grande épaisseur de diélectrique entre deux électrodes, donc permet avantageusement de réaliser des condensateurs fonctionnant à des tensions plus élevées.

Avantageusement, la rugosité  $R_z$  est supérieure à 1  $\mu\text{m}$ .

Les caractéristiques et avantages de l'invention ne se limitent pas à la réalisation de films pour condensateurs, mais concernent également la réalisation de films pour le pelliculage.

On préférera alors les caractéristiques de rugosité donnant un aspect satiné particulièrement attrayant pour l'utilisateur de l'objet pelliculé.

Il résulte d'essais menés par la Demanderesse qu'un film selon l'invention ayant un  $R_a$  compris entre 0,6 et 0,8  $\mu\text{m}$ , un  $R_z$  entre 3 et 5  $\mu\text{m}$  avec un nombre de pics  $P_c$  compris entre 170 et 250 par cm possède un aspect de surface particulièrement attractif.

$P_c$  correspond au nombre de pics au-dessus et au-dessous de lignes de coupe symétriques par rapport à la ligne moyenne et distantes de celle-ci de 0,25  $\mu\text{m}$ .

Il résulte de la présente description qu'un film au moins bi-couche selon l'invention présente des caractéristiques mécaniques, diélectriques, optiques améliorées par rapport aux films de l'art antérieur connus par la Demanderesse, et un tel film sera avantageusement appliqué à la réalisation de condensateurs et au pelliculage d'objets.

## Revendications

1/ Film plastique (100 ; 150 ; 200) bi-étiré constitué d'au moins deux couches (110, 120 ; 210, 220) de compositions différentes, adjacentes, dont une première couche (110 ; 210) essentiellement constituée par au moins un polymère d'au moins une oléfine, la face externe de la deuxième couche étant rugueuse, caractérisé en ce que la deuxième couche (120 ; 220) comprend du polyéthylène haute densité et au moins un copolymère statistique d'oléfines, de point de fusion inférieur ou égal à la température de fusion de la première couche.

2/ Film plastique selon la revendication 1, caractérisé en ce que la première couche (110 ; 210) comprend un polymère ou copolymère ou terpolymère ou mélange de ceux-ci obtenus par la polymérisation d'au moins l'une des oléfines suivantes : éthylène, propylène, butène, pentène, méthylpentène, hexène.

3/ Film plastique selon la revendication 2, caractérisé en ce que la première couche (110 ; 210) comprend du polypropylène.

4/ Film plastique selon la revendication 3, caractérisé en ce que la première couche (110 ; 210)

comprend du polypropylène d'isotacticité supérieure ou égale à 95 %.

**5/** Film plastique selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la deuxième couche (120 ; 220) comprend un copolymère statistique d'éthylène et de propylène. 5

**6/** Film plastique selon la revendication 5, caractérisé en ce que le copolymère statistique d'éthylène et de propylène comprend entre 0,1 et 5 % en poids d'éthylène. 10

**7/** Film plastique selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la deuxième couche (120 ; 220) comprend en outre du polypropylène.

**8/** Film plastique selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la deuxième couche (120 ; 220) comprend entre 50 et 95 % en poids d'un copolymère statistique d'oléfines de point de fusion inférieur à la température de fusion de la première cou- 15

**9/** Film plastique (200) selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il comprend de plus au moins une troisième couche (230) de composition identique à la deuxième couche (220). 20

**10/** Film plastique (200) selon la revendication 9, caractérisé en ce que le film est tricouche, la première couche (210) étant comprise en sandwich entre la deuxième couche (220) et la troisième couche (230). 25

**11/** Film plastique (200) selon la revendication 10, caractérisé en ce que la couche centrale (210) représente plus de 70 % du poids total du film. 30

**12/** Film plastique selon la revendication 10 ou 11, caractérisé en ce que la troisième couche (230) est de rugosité voisine de la deuxième (220).

**13/** Film plastique selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que la rugosité est de  $R_z$  supérieur ou égal à 1  $\mu\text{m}$ . 35

**14/** Film plastique selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que la rugosité est de  $R_z$  compris entre 3,5 et 5  $\mu\text{m}$ .

**15/** Film plastique (150 ; 200) selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que le film est métallisé sur la face externe de la deuxième couche (120 ; 220). 40

**16/** Film plastique selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que le film (150 ; 200) est utilisé comme film diélectrique dans les condensateurs. 45

**17/** Film plastique (100) selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que le film est utilisé pour le pelliculage d'objets. 50

55

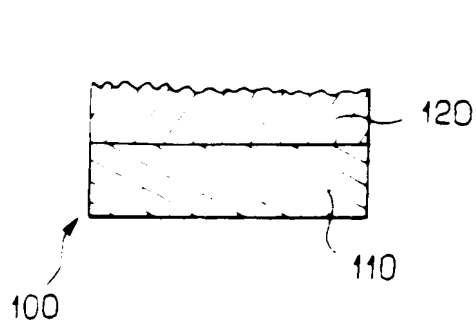


FIG. 1

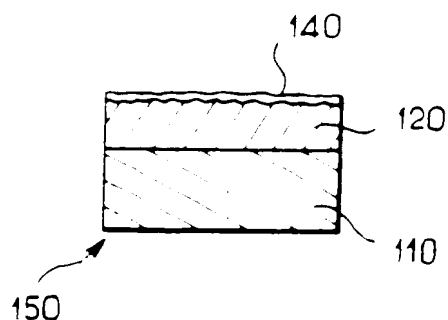


FIG. 2

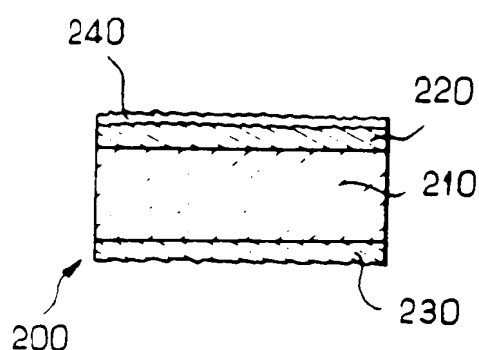


FIG. 4

Métal	Zn	Al		
T essai (°C)		70	90	$\Omega/\Omega$
Film (1)	M	B	M	2,5
		M	M	3,5
Film (2)	TB	TB	TB	2 0

FIG. 3

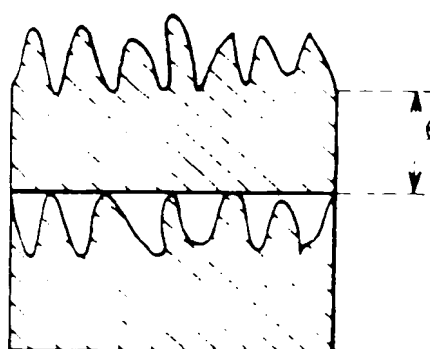


FIG. 5

ART ANTERIEUR

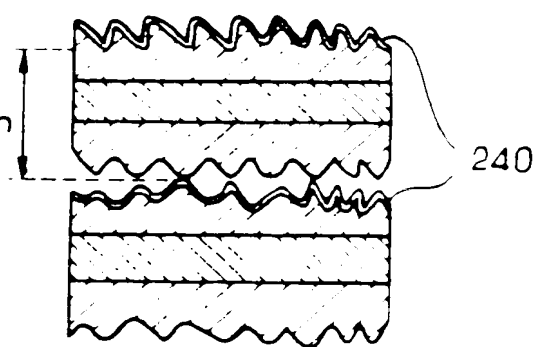


FIG. 6



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 92 40 3251

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Categorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
D,X	EP-A-0 011 796 (HOECHST) * page 1, ligne 9 - ligne 13 * * page 3, ligne 29 - page 4, ligne 30; figure 4 * ---	1-17	B29C55/02 C08J5/18 H01G4/20 //B29K23:00
D,X	EP-A-0 396 745 (MITSUI TOATSU) * page 8, ligne 17 - page 10, ligne 19 * ---	1-17	
D,X	US-A-3 761 772 (SUZUKI ET AL.) ---	1-17	

A	EP-A-0 008 623 (TORAY) * revendication 1 * -----		1-17	
				DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
				H01G
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications				
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 08 MARS 1993		Examineur ATTALLA G.
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul  Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie  A : arriére-plan technologique  O : divulgation non-écrite  P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention  E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date  D : cité dans la demande  L : cité pour d'autres raisons  A : membre de la même famille, document correspondant</p>				

EPO FORM 150 (01.92) (P0402)